

**PRODUCTION OF LOW ALPHA-OLEFIN POLYMER**

**Publication number:** JP8151409  
**Publication date:** 1996-06-11  
**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI; NANBA YOSHIAKI; OKANO TAKESHI  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
**- international:** **C08F4/69; C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00; C08F10/00;** (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/00  
**- European:**  
**Application number:** JP19940295073 19941129  
**Priority number(s):** JP19940295073 19941129

Report a data error here

**Abstract of JP8151409**

**PURPOSE:** To provide a process for producing a low  $\alpha$ -olefin polymer, whereby a low-polymer of an  $\alpha$ -olefin such as 1-hexene can be produced industrially advantageously in high yields and high selectivity without using any troublesome operation, and the long-term deterioration of the catalyst can be improved. **CONSTITUTION:** The polymerization of an  $\alpha$ -olefin to form its low polymer is conducted by using a chromium catalyst comprising a combination essentially consisting of a chromium compound, an amine or a metal amide, an alkylaluminum compound and a cyclic halohydrocarbon and bringing the  $\alpha$ -olefin and the chromium catalyst into contact with each other in a solvent in a manner that the chromium compound is prevented from previously contacting the alkylaluminum compound.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-151409

(43)公開日 平成8年(1996)6月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>C 0 8 F 4/69  
10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-295073

(22)出願日 平成6年(1994)11月29日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 荒木 良剛

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 難波 美明

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

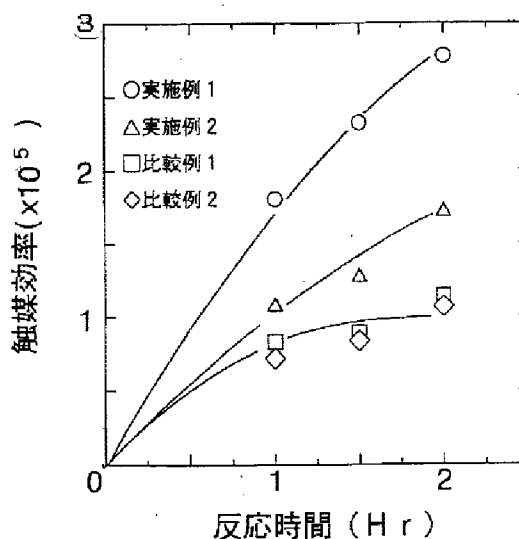
最終頁に続く

(54)【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 煩雑な操作なしで工業的に有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合体を、高収率かつ高選択率で、更に触媒の経時劣化を改善して、製造することが出来る $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】 少なくともクロム化合物、アミン又は金属アミド、アルキルアルミニウム化合物、及びハロゲン化環状炭化水素の組み合わせから成るクロム系触媒を使用し、溶媒中、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて $\alpha$ -オレフィンの低重合を行なわせる $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともクロム化合物、アミン又は金属アミド、アルキルアルミニウム化合物、及びハロゲン含有化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用し、溶媒中、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で、 $\alpha$ -オレフィンと上記クロム系触媒とを接触させて $\alpha$ -オレフィンを低重合させることによって $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造する方法において、該ハロゲン含有化合物がハロゲン化環状炭化水素であることを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 ハロゲン化環状炭化水素が少なくとも3個のハロゲン原子で置換された環状飽和炭化水素である請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを低重合反応時に $\alpha$ -オレフィンと同時に接触させる請求項1又は2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 ハロゲン含有化合物、アミン又は金属アミド、及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及びクロム化合物を導入する請求項1～3の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 アミン又は金属アミド及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、ハロゲン含有化合物、及びクロム化合物を導入する請求項1～3の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】  $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、 $\alpha$ -オレフィン低重合体が主として1-ヘキセンである請求項1～5の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、経時劣化が改善された触媒を使用して高収率かつ高選択率で工業的に $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせからなるクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

【0003】 さらに、南アフリカ特許ZA93/0350には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アル

キル化合物及びハライド源を共通の溶媒中で混合することにより得られた触媒系を使用して、 $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法が記載されている。また、本発明者らの一部は先に特願平6-139024号において、クロム化合物、アミン又は金属アミド、アルキルアルミニウム化合物、及びハロゲン含有化合物の組合せを含むクロム系触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを低重合させる方法において、その接触方法をクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で $\alpha$ -オレフィンと上記クロム系触媒とを接触させるように規定することにより、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行う方法を提案した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、南アフリカ特許ZA93/0350に記載された方法では、反応初期の触媒活性は高いものの経時劣化が激しく、反応時間を長くとれない為に使用する触媒量が多くなり、触媒コストが高いという欠点があり、しかも触媒の前調製工程及び触媒の単離工程を必要とし、操作が煩雑であるばかりか、全体の製造プロセスに要する建設費が高いという欠点がある。

【0005】 また、特願平6-139024号に記載した方法によれば、特にエチレンの低重合反応により1-ヘキセンを驚異的な高選択率且つ、高活性で得ることができるが、工業的に使用するためには、触媒の経時劣化の点で更に改善することが望まれていた。本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、経時劣化が大幅に改善された触媒を使用し、煩雑な操作なしで工業的に有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することができる $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、特定のハロゲン化炭化水素を含む特定のクロム系触媒を特定の接触態様で使用するならば、触媒の経時劣化が大幅に改善され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応、特に、エチレンの三量化を主体とする低重合反応が、高活性に進行して高純度の1-ヘキセンが生成するとの知見を得た。

【0007】 本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、少なくともクロム化合物、アミン又は金属アミド、アルキルアルミニウム化合物、及びハロゲン含有化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用し、溶媒中、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で、 $\alpha$ -オレフィンと上記クロム系触媒とを接触させて $\alpha$ -オレフィンを低重合させることによって $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造する方法において、該ハロゲン含有化合物がハロゲン化環状炭化水素であることを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法、に存する。

【0008】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明においては、触媒として、少なくともクロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物とハロゲン化環状炭化水素との組み合わせからなるクロム系触媒を使用する。本発明で使用するクロム化合物は、一般式  $\text{CrX}_n$  で表される。該一般式中、Xは、任意の有機基または無機基もしくは陰性原子、nは1~6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは相互に異なっているがよい。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0009】上記有機基としては、炭素数が通常1~30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシル基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基等が例示される。炭化水素基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基等が挙げられる。無機基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0010】好ましいクロム化合物は、アルコキシ塩、カルボキシル塩、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、あるいはクロムハロゲン化物であり、具体的にはクロム(IV)- $\text{t}$ -ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$ 、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(II)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。(ここでPhはフェニル基を示す。)

【0011】また、上記のクロム化合物と電子供与体とからなる錯体も好適に使用することができる。電子供与体としては、窒素、酸素、リンまたは硫黄を含有する化合物の中から選択される。上記窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0012】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジ

メトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0013】リン化合物としては、ヘキサメチルホスホルアミド、ヘキサメチルホスホラストリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0014】従って、クロム化合物と電子供与体とからなる錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体等が挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{DO}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2 - n - \text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyd}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyd}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。(ここでTHFはテトラヒドロフランを、DOはジオキサンを、Pydはピリジンを、それぞれ表す。)

【0015】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましく、クロムの $\beta$ -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、 $\beta$ -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等が挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等としては、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CC}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3))$ 、 $\text{CpCrCl}_2$ 、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 等が例示される。(ここでCpはシクロペンタジエニル基を、Cp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を、それぞれ表す。)

【0016】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することもできるが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触態様で使用されるが、かかる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行なわなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担

持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大という問題をも回避することができる。

【0017】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミン、またはこれらの混合物である。1級アミンとしてはアンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス（トリメチルシリル）アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2，5-ジメチルピロール、3，4-ジメチルピロール、3，4-ジエチルピロール、2，3，4-トリメチルピロール、3，4-ジクロロピロール、2，3，4，5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール等の2-アシルピロール、3，3'，4，4'-テトラメチルジピロメタン、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0018】本発明で使用する金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミド、またはこれらの混合物であり、具体的には、1級又は2級のアミンと1A族、2A族、3B族、および4B族から選択される金属との反応により得られるアミドである。かかる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、リチウム（2，5-ジメチルピロリド）、トリメチルシリルピロリド、トリメチルシリル（2，5-ジメチルピロリド）、トリメチルゲルミルピロリド、トリメチルゲルミル（2，5-ジメチルピロリド）等が挙げられる。

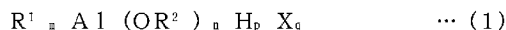
【0019】本発明においては、2級アミン、あるいは2級アミンから誘導されるアミド、およびこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級アミンとして、ピロール、2，5-ジメチルピロール、3，4-ジメチルピロール、2，3，4-トリメチルピロール、3，4-ジクロロピロール、2，3，4，5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール等の2-アシルピロール、3，3'，4，4'-テトラメチルジピロメタン、2級アミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、アルミニウム（2，5-ジメチルピロリド）、エチルアルミニウムビス（2，5-ジメチルピロリド）、アルミニウムトリス（2，5-ジ

メチルピロリド）、ナトリウム（2，5-ジメチルピロリド）、リチウム（2，5-ジメチルピロリド）、カリウム（2，5-ジメチルピロリド）が好適である。そして、ピロール誘導体の中でも、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が好ましい。

【0020】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式（1）で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【0021】

【化1】

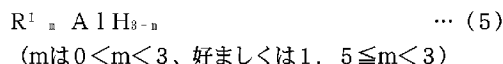
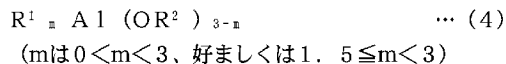
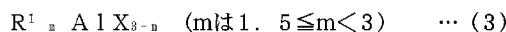


式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、炭素数が通常1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $m$ は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は  $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも  $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0022】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば下記一般式（2）で示されるトリアルキルアルミニウム化合物、一般式（3）で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式（4）で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物、一般式（5）で示される水素化アルキルアルミニウム化合物、などが挙げられる。なお、各式中の  $R^1$ 、 $X$ および  $R^2$  の意義は前記と同じである。

【0023】

【化2】



【0024】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。また、これらの2種以上の混合物を用いることもできる。これらの中、ポリマーの副生が少ないという点で、トリアルキルアルミニウム化合物が特に好ましい。

【0025】本発明において、ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン化環状炭化水素が用いられ、好ましくは、ハロゲン化環状飽和炭化水素が用いられる。中でも少なくとも3個のハロゲン原子が置換した環状飽和炭化水素が好ましく、ハロゲン原子としては塩素又は臭素が好ましい。また、上記ハロゲン化環状炭化水素は単一化合物であっても混合物であってもよい。

【0026】本発明で用いられるハロゲン含有化合物としては、例えば、1，2，3-トリクロロシクロプロパ

ン、1, 1, 2-トリクロロシクロプロパン、1, 2, 3-トリプロモシクロプロパン、1, 1, 2-トリプロモシクロプロパン等のトリハロゲン化シクロプロパン、1, 1, 2, 3-テトラクロロシクロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラクロロシクロプロパン、1, 1, 2, 2, 3-テトラプロモシクロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラプロモシクロプロパン等のテトラハロゲン化シクロプロパン、ペンタクロロシクロプロパン、ペンタプロモシクロプロパン等のペンタハロゲン化シクロプロパン、ヘキサクロロシクロプロパン、ヘキサプロモシクロプロパン等のヘキサハロゲン化シクロプロパン、1, 2, 3-トリクロロシクロブタン、1, 1, 2-トリクロロシクロブタン、1, 2, 3-トリプロモシクロブタン、1, 1, 2-トリプロモシクロブタン等のトリハロゲン化シクロブタン、1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロブタン、1, 1, 2, 3-テトラクロロシクロブタン、1, 2, 3, 4-テトラプロモシクロブタン、1, 1, 2, 3-テトラプロモシクロブタン等のテトラハロゲン化シクロブタン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタクロロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタクロロシクロブタン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタプロモシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタプロモシクロブタン等のペンタハロゲン化シクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサクロロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサクロロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサプロモシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサプロモシクロブタン等のヘキサハロゲン化シクロブタン、ヘプタクロロシクロブタン、ヘプタプロモシクロブタン等のヘプタハロゲン化シクロブタン、オクタクロロシクロブタン、オクタプロモシクロブタン等のオクタハロゲン化シクロブタン等が挙げられる。

【0027】また、1, 2, 3-トリクロロシクロペンタン、1, 1, 2-トリクロロシクロペンタン、1, 2, 3-トリプロモシクロペンタン等のトリハロゲン化シクロペンタン、1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロペンタン、1, 1, 2, 3-テトラクロロシクロペンタン、1, 2, 3, 4-テトラプロモシクロペンタン、1, 1, 2, 3-テトラプロモシクロペンタン等のテトラハロゲン化シクロペンタン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタクロロシクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタクロロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタクロロシクロペンタン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタプロモシクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタプロモシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタプロモシクロペンタン等のペンタハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4, 5-ヘキサクロロシクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4, 5-ヘキサプロモシクロペンタン等のヘキサハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5-ヘプタクロロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5-ヘプタプロモシクロペンタン等のヘプタハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 6-オクタクロロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 6-オクタプロモシクロペンタン等のオクタハロゲン化シクロペンタン等が挙げられる。

3, 4, 5-ヘプタクロロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5-ヘプタプロモシクロペンタン等のヘプタハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタクロロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタプロモシクロペンタン等のオクタハロゲン化シクロペンタン、ノナクロロシクロペンタン等のノナハロゲン化シクロペンタン、デカクロロシクロペンタン等のデカハロゲン化シクロペンタン等が挙げられる。

【0028】更に、1, 2, 3-トリクロロシクロヘキサン、1, 1, 2-トリクロロシクロヘキサン、1, 2, 3-トリプロモシクロヘキサン、1, 1, 2-トリプロモシクロヘキサン等のトリハロゲン化シクロヘキサン、1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロヘキサン、1, 1, 2, 3-テトラクロロシクロヘキサン、1, 2, 3, 4-テトラプロモシクロヘキサン、1, 1, 2, 3-テトラプロモシクロヘキサン等のテトラハロゲン化シクロヘキサン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタクロロシクロヘキサン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタクロロシクロヘキサン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタクロロシクロヘキサン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタプロモシクロヘキサン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタプロモシクロヘキサン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタプロモシクロヘキサン等のペンタハロゲン化シクロヘキサン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサプロモシクロヘキサン等のヘキサハロゲン化シクロヘキサン、1, 1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘプタクロロシクロヘキサン、1, 1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘプタプロモシクロヘキサン等のヘプタハロゲン化シクロヘキサン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 6-オクタクロロシクロヘキサン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 6-オクタプロモシクロヘキサン等のオクタハロゲン化シクロヘキサン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 6-ノナクロロシクロヘキサン等のノナハロゲン化シクロヘキサン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 6-デカクロロシクロヘキサン等のデカハロゲン化シクロヘキサン、ウンデカクロロシクロヘキサン等のウンデカハロゲン化シクロヘキサン、ドデカクロロシクロヘキサン等のドデカハロゲン化シクロヘキサン等が挙げられる。上記の中でも特に1, 2, 3-トリクロロシクロプロパン、ペンタクロロシクロプロパン、1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロブタン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタクロロシクロペンタン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサンが好適である。

【0029】本発明において、触媒系に上記のハロゲン含有化合物を用いることによって触媒活性、三量体の選択率が著しく向上するだけでなく触媒の経時劣化を改善できるという利点がある。本発明においては、上記の各触媒成分からなる触媒系を使用して、溶液中で、 $\alpha$ -オ

レフィンの低重合を行なう。そして、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させることを必須の要件とするが、この接触態様を採用することにより、触媒活性が著しく向上し、且つ、三量体の選択率が非常に高く、また、得られる $\alpha$ -オレフィン低重合体の純度も極めて高いという利点がある。

【0030】また、上記の特定の接触態様のうち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを予め接触させない態様に維持し、且つ、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを低重合反応時に $\alpha$ -オレフィンと同時に接触させる方法を採用することが好ましい。

【0031】上記の特定の接触態様は、具体的には、

- 「アミン又は金属アミド」をアミンで代表させた場合、
- ①アミン、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法、
  - ②クロム化合物、ハロゲン含有化合物及びアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、
  - ③クロム化合物及びハロゲン含有化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、アミン、及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、
  - ④アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、アミン、及びクロム化合物を導入する方法、
  - ⑤クロム化合物及びアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、アルキルアルミニウム化合物、及びハロゲン含有化合物を導入する方法、
  - ⑥アルキルアルミニウム化合物及びアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、クロム化合物、及びハロゲン含有化合物を導入する方法、
  - ⑦アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、クロム化合物、アミン、及びハロゲン含有化合物を導入する方法、
  - ⑧クロム化合物を含む溶液中に、ハロゲン含有化合物、 $\alpha$ -オレフィン、アミン、及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、
  - ⑨クロム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物、ハロゲン含有化合物、及び $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する方法、

などによって行なうことができる。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0032】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においてもかかる態様が維持されることを意味する。クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に $\alpha$ -オレフィンの低重合反

応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次のように推定される。

【0033】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接触させた場合、クロム塩に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、かかる反応によって生成するアルキルクロム化合物は、通常の方法で得られるアルキルクロム化合物と異なり、それ自身では不安定である。そのため、アルキルクロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応活性が低下すると考えられるのである。

【0034】本発明において、原料 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2～30の置換または非置換の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることができる。

【0035】本発明において、溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数1～20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、等が溶媒として使用される。これらは、単独で使用する他、2種類以上の混合物を溶媒として使用することもできる。

【0036】また、反応原料の $\alpha$ -オレフィンそれ自体または主原料以外の $\alpha$ -オレフィンを溶媒として用いることもでき、さらには、低重合反応の開始前に触媒成分として触媒系に組み込むこともできる。溶媒用としては、通常、炭素数が4～30の $\alpha$ -オレフィンが使用されるが、常温で液状の $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。特に、溶媒としては、炭素数が4～7の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することができ、さらに、脂環式飽和炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0037】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常50mmol以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、0.1mol以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。また、アミン又

は金属アミドからなる含窒素化合物の使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常0.001mol以上であり、好ましくは0.005~1000mol、更に好ましくは0.01~100molの範囲とされる。ハロゲン含有化合物の使用量は、クロム化合物1mol当たり通常0.001mol以上、好ましくは0.01~100mol、より好ましくは0.1~50mol、特に好ましくは1.0~10molの範囲で用いられる。

【0038】本発明における反応温度は通常0~250℃であるが、好ましくは0~150℃であり、さらに好ましくは20~100℃である。また、反応圧力は通常、常圧ないし250kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選択し得るが、通常は、100kg/cm<sup>2</sup>以下で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5~6時間の範囲とされる。また、反応形式は回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性及び三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常0.1~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1.0~80kg/cm<sup>2</sup>の範囲とされる。

【0039】反応中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行なわれ、回収された $\alpha$ -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することができる。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に有利に製造することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0041】実施例1

120℃の乾燥器で加熱乾燥した2Lのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。シクロヘキサン(730ml)、2,5-ジメチルピロール(0.140mmol)のn-ヘプタン溶液、1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン(27.3mg、0.093mmol)のn-ヘプタン溶液、およびトリエチルアルミニウム(0.701mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側にこの順で仕込み、一方、触媒フィード管にクロム(III)-2-エチルヘキサノエート(22.5mg、0.047mmol)のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全体量は20mlであった。この時点では、クロ

ム化合物とトリエチルアルミニウムは接触していない。

【0042】まず、オートクレーブを80℃に加熱し、次いで、80℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されエチレンの低重合が開始された。エチレンを全圧が35kg/cm<sup>2</sup>になるまで導入し、以後、全圧を35kg/cm<sup>2</sup>に、反応温度を80℃に維持した。

【0043】所定の反応時間後にそれぞれ反応液をサンプリングした。反応後オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、ろ過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を回収した。ガスクロマトグラフによる $\alpha$ -オレフィン低重合体の組成分析の結果を表-1に示す。また、触媒効率の経時変化を図1に示す。

【0044】実施例2

1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサンの代りにペンタクロロシクロプロパン(19.9mg、0.093mmol)を使用したこと以外は実施例1と同様に反応を行った結果を表-2に示す。また、触媒効率の経時変化を図1に示す。

【0045】比較例1

1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサンの代りに塩化ゲルマニウム(GeCl<sub>4</sub> 20.0mg、0.093mmol)を使用したこと以外は実施例1と同様に反応を行った結果を表-3に示す。また、触媒効率の経時変化を図1に示す。

【0046】比較例2

1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサンの代りに四塩化炭素(CCl<sub>4</sub> 14.4mg、0.093mmol)を使用したこと以外は実施例1と同様に反応を行った結果を表-4に示す。また、触媒効率の経時変化を図1に示す。

【0047】各表中、溶媒種類の「HP」はn-ヘプタンを、「CHX」はシクロヘキサンを表し、Cr化合物種類のCr(2EHA)はクロム(III)-2-エチルヘキサノエートを表し、2,5-DMPyは2,5-ジメチルピロールを表す。「接触方法A」は、アミン、ハロゲン含有化合物、およびアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィンおよびクロム化合物を導入する方法を表す。また、触媒効率の単位は、g- $\alpha$ -オレフィン/g-クロム、触媒活性の単位は、g- $\alpha$ -オレフィン/g-クロム・Hrである。

【0048】

【表1】



表-1

	実施例 1		
溶媒種類 (量: ml)	CHX(730) + HP(20)		
Cr化合物種類	Cr(2BHA) <sub>3</sub>		
Cr化合物量 (mg)	22.5		
Cr化合物 (mmol) (a)	0.047		
2,5-DMPy (mmol) (b)	0.140		
Et <sub>3</sub> Al (mmol) (c)	0.701		
ハロゲン化合物種類	1,2,3,4,5,6-ヘキサクロシクロヘキサン		
ハロゲン化合物 (mmol) (d)	0.093		
触媒成分モル比 (a:b:c:d)	1:3:15:2		
触媒方法	A		
反応時間 (Hr)	1.0	1.5	2.0
<生成物量 (g)>	423.2	544.2	650.2
<組成分布 (wt%)>			
C <sub>4</sub>	0.1	0.1	0.1
C <sub>6</sub> 全体	90.6	91.1	91.4
C <sub>6</sub> 中の1-ヘキセン含量 (wt%)	98.4	98.6	98.7
C <sub>8</sub>	0.5	0.5	0.4
C <sub>10-20</sub>	8.7	8.2	8.1
C <sub>22-30</sub>	0	0	0
副生 P E	--	—	0.008
<触媒効率>	180.866	232.584	277.852
<触媒活性>	180.866	155.056	138.926

【0049】

【表2】

表-2

	実 施 例 2		
溶媒種類 (量: ml)	CHX(730) + HP(20)		
Cr化合物種類	Cr(2BHA) <sub>3</sub>		
Cr化合物量 (mg)	22.5		
Cr化合物 (mmol) (a)	0.047		
2,5-DMPy (mmol) (b)	0.140		
Et <sub>3</sub> Al (mmol) (c)	0.701		
ハロゲン化合物種類	ペンタクロロシクロプロパン		
ハロゲン化合物 (mmol) (d)	0.093		
触媒成分モル比 (a:b:c:d)	1:3:15:2		
触媒方法	A		
反応時間 (Hr)	1.0	1.5	2.0
<生成物量 (g)>	251.4	297.2	401.0
<組成分布 (wt%)>			
C <sub>4</sub>	0.3	0.2	0.3
C <sub>5</sub> 全体	91.9	91.7	92.7
C <sub>5</sub> 中の1-ヘキセン含量 (wt%)	98.1	98.4	98.6
C <sub>8</sub>	0.6	0.6	0.5
C <sub>10-20</sub>	7.1	7.5	6.4
C <sub>22-30</sub>	0	0	0
副生 P E	—	—	0.01
<触媒効率>	107.423	127.001	171.532
<触媒活性>	107.423	84.667	85.766

【0050】

【表3】

表-3

	比較例 1		
溶媒種類 (量: ml)	CHX(730) + HP(20)		
Cr化合物種類	Cr(2EHA) <sub>3</sub>		
Cr化合物量 (mg)	22.5		
Cr化合物 (mmol) (a)	0.047		
2,5-DMPy (mmol) (b)	0.140		
Et <sub>3</sub> Al (mmol) (c)	0.701		
ハロゲン化合物種類	四塩化ゲルマニウム		
ハロゲン化合物 (mmol) (d)	0.093		
触媒成分モル比 (a:b:c:d)	1:3:15:2		
触媒方法	A		
反応時間 (Hr)	1.0	1.5	2.0
<生成物量 (g)>	194.8	208.2	267.0
<組成分布 (wt%)>			
C <sub>4</sub>	0.03	0.03	0.03
C <sub>6</sub> 全体	95.7	95.4	96.0
C <sub>6</sub> 中の1-ヘキセン含量 (wt%)	99.3	99.4	99.4
C <sub>8</sub>	0.5	0.5	0.4
C <sub>10-20</sub>	3.5	3.8	3.3
C <sub>22-30</sub>	0	0	0
副生 P E	—	—	0.15
<触媒効率>	83.230	88.991	114.108
<触媒活性>	83.230	59.327	57.054

【0051】

【表4】

表-4

	比較例 2		
溶媒種類 (量: ml)	CHX(730) + HP(20)		
Cr化合物種類	Cr(2BHA) <sub>3</sub>		
Cr化合物量 (mg)	22.5		
Cr化合物 (mmol) (a)	0.047		
2,5-DMPy (mmol) (b)	0.140		
Et <sub>3</sub> Al (mmol) (c)	0.701		
ハロゲン化合物種類	四塩化炭素		
ハロゲン化合物 (mmol) (d)	0.093		
触媒成分モル比 (a:b:c:d)	1:3:15:2		
触媒方法	A		
反応時間 (Hr)	1.0	1.5	2.0
<生成物量 (g)>	168.5	195.9	250.8
<組成分布 (wt%)>			
C <sub>4</sub>	0.02	0.02	0.02
C <sub>6</sub> 全体	96.2	96.0	96.1
C <sub>8</sub> 中の1-ヘキセン含量 (wt%)	99.4	99.4	99.5
C <sub>8</sub>	0.5	0.5	0.5
C <sub>10-20</sub>	2.9	3.1	3.0
C <sub>22-30</sub>	0	0	0
副生 P E	—	—	0.19
<触媒効率>	71.995	83.726	107.176
<触媒活性>	71.995	55.817	53.588

## 【0052】

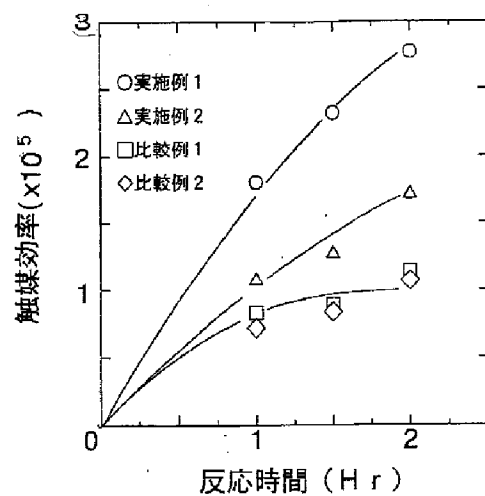
【発明の効果】本発明方法によれば、煩雑な操作なしで工業的に有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合物を高収率かつ高選択率で製造することができ、更に、触媒の経時劣化を大幅に改善することができるという点

で工業的な利用価値が高い。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例における触媒効率の経時変化を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡野 丈志  
 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
 株式会社水島開発研究所内